# Phenylmethylpyrazolonphenylindanon und Derivate desselben.

Moritz Tenzer.

# Phenylmethylpyrazolonphenylindanon und Derivate desselben.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
**Diplom-Ingenieur**
**Moritz Tenzer**
aus **Radom.**

Referent:
**Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

**Tag der Annahme der Dissertation: 4. August 1913.**

**München**
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
**1913.**

Meinen lieben Eltern

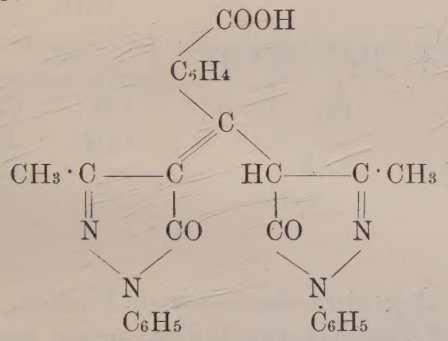
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

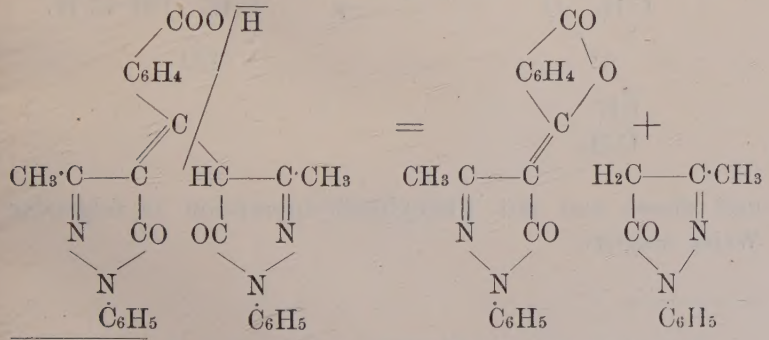
Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Andreas Lipp für das mir bewiesene große Entgegenkommen, wie auch Herrn Prof. Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand und der mir in liebenswürdigster Weise seine reichen Erfahrungen zuteil werden ließ, bestens zu danken.

# Einleitung.

Werden äquimolekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon mit einander verschmolzen, so entsteht, wie Schultz und Rohde[1]) gefunden haben, ein gelber Körper, der unter Abspaltung von Phtalsäure in eine rote Verbindung der folgenden Konstitution übergeführt werden kann:



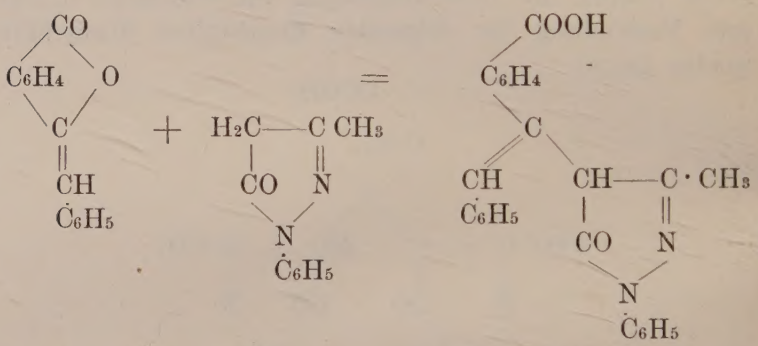
Erschlossen wurde diese Zusammensetzung des roten Körpers hauptsächlich dadurch, daß er durch Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln in Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethylpyrazolonphtalid gespalten wird:



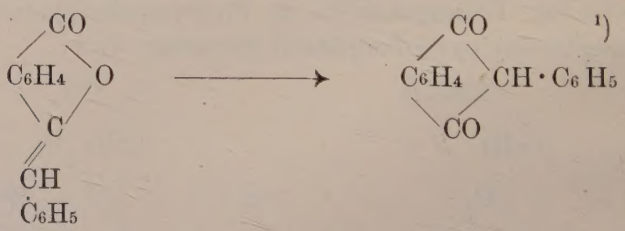
[1]) Journ. f. pr. Ch. [2] B. 87. S. 119 ff.

Umgekehrt läßt sich der rote Körper durch einfaches Verschmelzen der beiden Spaltprodukte wieder zurückbilden.

Zur Beurteilung der Konstitution einiger Derivate der Grundsubstanz erschien es wünschenswert, einen analog zusammengesetzten Körper herzustellen, der anstatt des einen der beiden Pyrazolonreste eine andere einfachere Gruppe enthält. Ein derartiger Körper könnte sich bilden beim Zusammenschmelzen von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon:



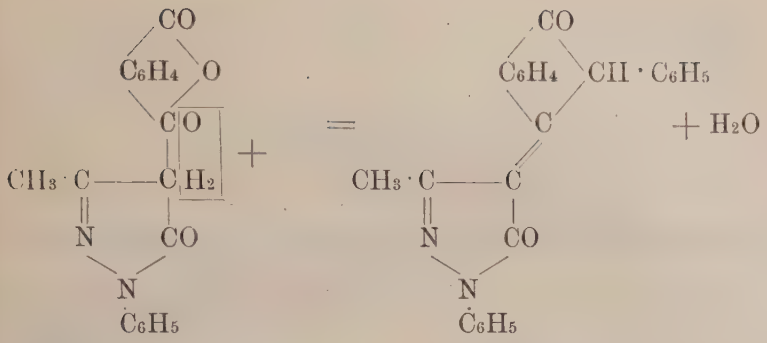
Es entstand aber nicht das erwartete Produkt, sondern ein Derivat des Phenylindandions, indem zuerst das Benzylidenphtalid in Phenylindandion übergeht,



und dieses nun mit Phenylmethylpyrazolon in folgender Weise reagiert:

---

[1]) Nathanson, Ber. 26, 2576.



Dem so entstandenen Körper kommt seiner Konstitution nach der Name Phenylmethylpyrazolonphenylindanon zu.

Seine Bildung und sein Verhalten ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

# Experimenteller Teil.

## Kondensation von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon.

Das zur Kondensation verwendete Benzylidenphtalid wurde hergestellt durch Erhitzen von 100 gr Phenylessigsäure, 110 gr Phtalsäureanhydrid und 2,5 gr Natriumacetat in einem offenen $^3/_4$ Liter Kolben im Sandbad auf eine Temperatur von 220°—225°. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte. Die weitere Behandlung der Schmelze geschah nach Gabriel[1]). Wie dieser erhielt ich 120—128 gr Benzylidenphtalid vom F. P. 99°.

Das Benzylidenphtalid wurde in äquimolekularem Verhältnis mit Phenylmethylpyrazolon im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Nach kurzer Zeit schmolz die Masse und färbte sich allmählich rot. Ein Erstarren, wie bei der Kondensation von Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid, war jedoch auch bei lange fortgesetztem Erhitzen nicht zu erreichen, sondern die Masse blieb dünnflüssig. Um das Vorschreiten der Reaktion zu kontrollieren, wurden der Schmelze von Zeit zu Zeit Proben entzogen und auf einen Gehalt von noch unverändertem Benzylidenphtalid geprüft. Dies geschah in der Weise, daß die Proben mit verdünnter Natronlauge behandelt wurden; unverändertes Benzylidenphtalid blieb dabei zurück.

Da nach längerem als fünfstündigem Erhitzen eine Abnahme des Benzylidenphtalids nicht mehr zu bemerken war, so wurde nach dieser Zeit die Reaktion unterbrochen. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer rotbraunen Masse. Da sich dieselbe wegen ihrer plastischen Beschaffenheit nicht pulverisieren ließ, so wurde sie in einem Kolben mit sehr

[1]) Ber. 18,3470.

verdünnter Natronlauge (etwa zweifach normal) übergossen und schwach erwärmt. Alles bis auf das unveränderte Benzylidenphtalid ging dabei mit tiefer Fuchsinfarbe in Lösung. Aus dem Filtrat von Benzylidenphtalid fällte Salzsäure einen hellroten, flockigen Niederschlag. Er wurde auf der Nutsche gut ausgewaschen, um das salzsaure Phenylmethylpyrazolon wegzuschaffen und dann aus Eisessig krystallisiert. Der Schmelzpunkt war nach der ersten Krystallisation 266°, nach der zweiten — 272°. Durch weiteres Umkrystallisieren änderte er sich nicht mehr.

Die roten Krystalle zeigten unter dem Mikroskop folgende Formen:

Zwillingen und Krystalldrusen kommen sehr oft vor. Nach der ersten Krystallisation sind die Krystalle noch ziemlich derb; je reiner aber das Produkt ist, desto mehr sind sie gestreckt. Mit zunehmender Reinheit nimmt auch die Löslichkeit des Körpers stark ab. Grössere Löslichkeit zeigt die Substanz in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester und Aceton. In Ligroin, Benzol und Chloroform ist sie unlölich. Aus der Art ihrer Isolierung geht schon hervor, daß sie in ätzenden Alkalien löslich ist. Die Lösung ist, wie die der Rohschmelze, dunkel fuchsinrot. In kohlensauren Alkalien ist die Substanz in der Kälte nur unvollständig löslich, beim Kochen löst sie sich allmählich ganz mit der gewöhnlichen Fuchsinfarbe auf. Leitet man Kohlensäure ein, so fällt sie wieder aus. In verdünnten Mineralsäuren und auch in concentrierter Salzsäure ist das Produkt unlöslich. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich dagegen mit dunkelgrüner Farbe auf. Verdünnt man mit Wasser, so wird es unverändert wieder ausgefällt.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 gr Benzylidenphtalid und 7,8 gr Phenylmethylpyrazolon — 3 gr. An Benzylidenphtalid wurden 5 gr zurückgewonnen.

Die ganz reine und im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,1224 gr Substanz gaben 0,0606 gr $H_2O$ und 0,3559 gr $CO_2$.
II. 0,1000 » » » 0,0460 » » » 0,2909 » »
III. 0,0884 » » » 0,0410 » » » 0,2565 » »
IV. 0,1180 » » » bei 720 mm Druck und 20° C 8,2 $cm^3$ feuchten Stickstoff.
V. 0,0984 » » » bei 720 mm Druck und 20° C 6,8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

| | Gefunden: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C = | 79,30 % | 79,34 % | 79,13 % | | |
| H = | 5,54 » | 5,13 » | 5,19 » | | |
| N = | — | — | — | 7,52 % | 7,48 % |

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_2O_2$:
C = 79,37 %
H = 4,76 »
N = 7,41 »

Auf Grund dieser Analysen, die auf einen Austritt von Wasser bei dem Zusammenschmelzen der Komponenten hinweisen, wurde versucht, den Körper bei Gegenwart von Kondensationsmitteln herzustellen. In der Tat konnte eine bedeutend bessere Ausbeute durch Zusatz von Natriumacetat zu der Schmelze erzielt werden. Die besten Resultate ergeben sich bei Einhaltung folgender Bedingungen:

8 gr Benzylidenphtalid, 7 gr Phenylmethylpyrazolon und 1,2 gr frisch geschmolzenes entwässertes Natriumacetat werden fein pulverisiert und in einem Nickeltiegel acht Stunden im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Die Schmelze, die anfangs dünnflüssig ist, wird zum Schluß der Reaktion stark zäh. Nach dem Erkalten wird sie pulverisiert und mit stark verdünnter Natronlauge zerrieben. Alles, bis auf unverändertes Benzylidenphtalid geht hierbei mit Fuchsinfarbe in Lösung. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat unter Umrühren in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossen.

Der ausgefallene hellrote, flockige Niederschlag wird auf der Nutsche gut ausgewaschen und umkrystallisiert. Am vorteilhaftesten ist es, beim ersten Krystallisieren Eisessig zu nehmen, weil dieser viel besser die Schmieren zurückhält. Es wurden 4 gr Benzylidenphtalid zurückgewonnen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 5,5 gr. Da nur 4,4 gr Benzylidenphtalid verbraucht wurden, so ist die Ausbeute an rotem Körper = 80% der Theorie.

## Die Acetylverbindung und das Silbersalz des roten Körpers.

Da die Fällbarkeit des erhaltenen Produktes aus seinen alkalischen Lösungen durch Kohlensäure auf einen phenolischen Charakter desselben hinwies, wurde eine Acetylierung des Körpers versucht

2 gr des roten Körpers wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen. Es fiel ein hellroter, plastischer Niederschlag, der in dem Maße, wie die Reste von Essigsäureanhydrid in Essigsäure übergingen, eine flockige Beschaffenheit annahm. Er wurde nun abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden hellrote, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 165° erhalten, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Laugen unlöslich waren und sich dadurch als Acetylverbindung erwiesen. Die Ausbeute betrug 2 gr.

Die Elementaranalyse ergab, daß ein Acetylrest in das Molekül eingetreten war:

I. 0,1720 gr Substanz gaben 0,4862 gr $CO_2$ und 0,0797 gr $H_2O$.
II. 0,1530 » » » 0,4319 » » » 0,0703 » »
III. 0,1234 » » » bei 719 mm Druck und 22,5° C 7,7 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

| | Gefunden: I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 77,09% | 76,99 | — |
| H = | 5,18 » | 5,14 | — |
| N = | — | — | 6,75% |

Berechnet für
$C_{27}H_{20}N_2O_3$:
C = 77,14 %
H = 4,76 »
N = 6,66 »

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge konnte die Acetylverbindung glatt in den zu Grunde liegenden Körper vom Schmelzpunkt 272° zurückverwandelt werden.

Um zu prüfen, ob die Lösung des roten Körpers in Alkali vielleicht unter Ausbildung noch eines zweiten sauren Wasserstoffatoms erfolgt, wurde ein Silbersalz des Körpers dargestellt.

0,6 gr Substanz wurden in Ammoniak gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, um den größten Teil des überschüssigen Ammoniaks zu verjagen und mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es fiel ein amorphes, violettes Silbersalz. Dasselbe wurde zur Gewichtskonstanz gebracht und darauf im Porzellantiegel verglüht.

0,4408 gr des Salzes ergaben 0,0994 gr Silber = 22,15 %.

Es folgt hieraus, daß ein Silbersalz mit nur einem Atom Silber entstanden war.

Berechnet für
$C_{25}H_{17}N_2O_2$ Ag
22,24 % Ag.

## Das Semikarbazon und Oxim des roten Körpers.

Um zu prüfen, welches von den beiden Sauerstoffatomen des Benzylidenphtalids bei der Kondensation ausgetreten ist, wurde die Darstellung eines Semikarbazons und Oxims versucht.

Das Semikarbazon wurde in folgender Weise gewonnen: Eine Lösung von 1,5 gr salzsaurem Semikarbazid in Wasser und eine Lösung von 2 gr Kaliumacetat in Alkohol wurden kurz vor dem Gebrauch zusammengegossen und so viel Wasser zugesetzt, bis das anfangs ausgefällte Kochsalz wieder in Lösung ging. Dieses Gemisch wurde zu einer Lösung von 1,7 gr des roten Körpers in Alkohol hinzugesetzt; es

färbte sich hierbei die Flüssigkeit dunkelrotviolett. Aus dieser sich allmählich entfärbenden Lösung fiel über Nacht das Semikarbazon in gelben Blättchen aus. Die Ausbeute betrug 1,8 gr. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es constant bei 229°. Das Semikarbazon ist löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Die Elementaranalyse weist auf einen Semikarbazidrest hin.

I. 0,0617 gr Substanz gaben 0,1620 gr $CO_2$ und 0,0288 gr $H_2O$.
II. 0,2017 » » » 0,5286 » » » 0,0925 » »
III. 0,0999 » » » bei 726 mm Druck und 18° C 14,4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 71,59 % | 71,47 % | — |
| H = | 5,22 » | 5,13 » | — |
| N = | — | — | 15,88 % |

Berechnet für $C_{26}H_{21}N_5O_2$:

C = 71,62 %
H = 4,82 »
N = 16,09 »

Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus dem Semikarbazon der rote Körper vom Schmelzpunkt 272° zurückgewonnen.

Ein dem Semikarbazon entsprechendes Oxim wurde wie folgt hergestellt: Eine Lösung von 2 gr des roten Körpers in Kalilauge (3,5 gr Ätzkali und 20 ccm Wasser) wurde mit einer Lösung von 1,5 gr salzsaurem Hydroxylamin versetzt und das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es fiel ein gelber, flockiger Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisiert, gelbe Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bis auf 263° gebracht werden kann. Die Ausbeute betrug 2 gr. Elementaranalyse:

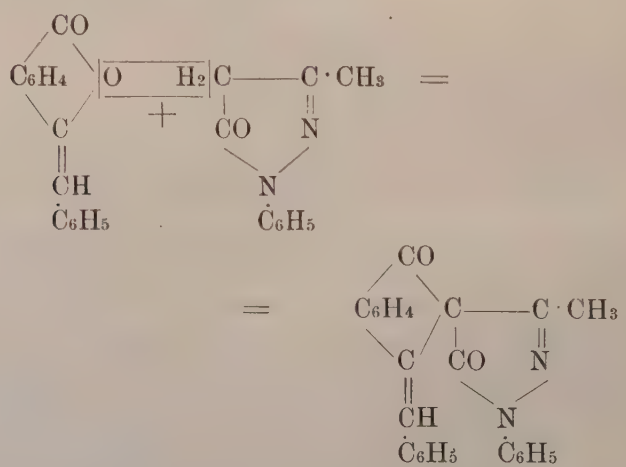
I. 0,1265 gr Substanz gaben 0,3528 gr $CO_2$ und 0,0570 gr $H_2O$.
II. 0,1252 » » » 0,3499 » » » 0,0562 » »
III. 0,1923 » » » bei 720 mm Druck und 19° C 19,0 cm³ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 76,07 % | 76,22 % | — |
| H = | 5,04 » | 5,02 » | — |
| N = | — | — | 10,75 % |

Berechnet für:
$C_{25}H_{19}N_3O_2$:
C = 76,34 %
H = 4,84 »
N = 10,69 »

Die Bildung eines Oxims und Semikarbazons zeigt, daß die Ketongruppe des Benzylidenphtalids im Molekül des roten Körpers noch vorhanden ist. Die sich hieraus ergebende Schlußfolgerung ist die, daß die Bildung des roten Körpers im Sinne der folgenden Gleichung zu Stande kommt:




Nun ist aber merkwürdig, daß der rote Körper in Alkalien löslich ist. Entweder wird also die Konstitution des roten Körpers durch die obige Formel doch nicht richtig

wiedergegeben, oder es ist der an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff der Benzalgruppe befindliche Wasserstoff der Träger des saueren Charakters.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution des roten Körpers zu gewinnen, wurde versucht, ihn durch längeres

**Kochen mit concentrierter Kalilauge**

zu spalten.

Ich habe etwa 1 gr Substanz mit einer Lösung von 3 gr Ätzkali in 20 ccm Wasser sieben Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die während der ganzen Dauer des Erhitzens ihre fuchsinrote Farbe behaltende Lösung wurde mit Wasser verdünnt und hierauf mit Salzsäure versetzt. Der ausgefallene rote Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 272° und zeigte die charakteristische Krystallform des roten Körpers.

Dieser Versuch lehrt also, daß der rote Körper gegen Alkali sehr widerstandsfähig ist.

## Reduktion des roten Körpers

Nach der oben angenommenen Formel besitzt der rote Körper eine Doppelbildung, er dürfte sich also leicht reduzieren lassen. Die Reduktion tritt ein, wenn man eine alkalische oder essigsaure heiße Lösung des roten Körpers mit einer genügenden Menge Zinkstaub versetzt Sie äußert sich in einer rasch verlaufenden Entfärbung. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub und Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure bezw deren Eisessiglösung mit Wasser, fällt ein weißer Niederschlag, der in Alkohol, Eisessig, 50 % Essigsäure, Chloroform und Essigester leicht, in Äther, Aceton und Ligroin unlöslich ist. Das Produkt erwies sich als außerordentlich schwer krystallisierbar Nur durch wochenlanges Stehen einer Lösung in Alkohol konnten geringe Mengen, gegen 140° zu einer roten Masse schmelzende Nädelchen gewonnen werden, die aber für eine Elementaranalyse nicht ausreichten. Der größte Teil schied sich harzig ab. Dagegen konnte die

**Benzoylverbindung**

des Reduktionsproduktes leicht krystallisiert erhalten werden Ich gewann dieselbe, indem ich eine Lösung des Reduktionsproduktes in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid versetzte, kurze Zeit erwärmte und stehen ließ. Es schied sich ein Oel ab, das allmählich flockig wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich es als ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 156°, das unlöslich in Laugen und verdünnten Säuren war.

I. 0,1353 gr Substanz gaben 0,3944 gr $CO_2$ und 0,0621 gr $H_2O$.
II. 0,1305 » » » 0,3804 » » » 0,0583 » »
III. 0,1275 » » » bei 724 mm Druck und 19,0° C — 5,8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.
IV. 0,1342 » » » bei 718 mm Druck und 22,5° C — 6,2 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C = | 79,39 % | 79,50 % | — | — |
| H = | 5,12 » | 4,99 » | — | — |
| N = | — | — | 4,98 % | 4,93 % |

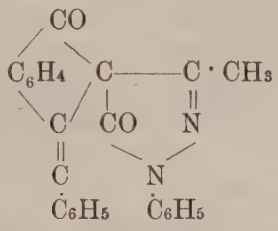
Berechnet für $C_{39}H_{28}N_2O_4$:
C = 79,59 %
H = 4,98 »
N = 4,76 »

Subtrahiert man von der Formel $C_{39}H_{28}N_2O_4$ zwei Benzoylgruppen ($C_{14}H_{10}O_2$) und ersetzt sie durch zwei Wasserstoffatome, so gelangt man für das Reduktionsprodukt zur Formel $C_{25}H_{20}N_2O_2$. Es sind also zwei Wasserstoffatome im Molekül mehr vorhanden, als im roten Körper vom F. P. 272°.

Bei der Verseifung der Benzoylverbindung mit alkoholischer Kalilauge wird das zu Grunde liegende Reduktionsprndukt nicht zurückgewonnen, es entsteht anstatt dessen eine geringe Menge eines dunkelbraunen Pulvers, das beim wiederholt versuchten Krystallisieren aus Alkohol amorph bleibt. Es steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß

das Reduktionsprodukt beim Kochen mit Alkalien unter Rotfärbung verändert wird.

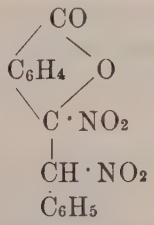
Die Löslichkeit des Reduktionsproduktes in Natronlauge und die Bildung einer Dibenzoylverbindung ist mit der oben angenommenen Formel:



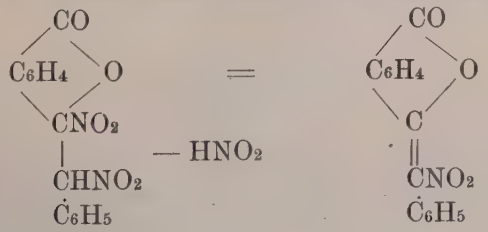
für den roten Körper schwer in Übereinstimmung zu bringen. Man müßte annehmen, daß die Ketogruppe reduziert ist, die Kohlenstoffdoppeltbindung aber unverändert bleibt Trotzdem habe ich zur Prüfung der obigen Formel noch weitere Versuche angestellt und zunächst

**Das Verhalten des roten Körpers gegen Salpetrige Säure** untersucht.

Bei der Einwirkung dieser Säure auf Benzylidenphtalid hat Gabriel[1]) ein Dinitrür von der Formel:



erhalten, das durch Erwärmen mit verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol oder Benzol im Sinne des Schemas:



[1]) Ber. 18,1251.

eine Mononitroverbindung ergab. Besteht daher die obige Formel zu Recht, so sollten entsprechende Produkte auch aus dem roten Körper erhalten werden können.

Der betreffende Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 gr des roten Körpers wurde in 7 gr Eisessig suspendiert. In das Gemisch habe ich unter Kühlung mit Wasser Stickstofftetraoxyd eingeleitet, das durch Erhitzen von trocknem Bleinitrat in einer Retorte gewonnen wurde. Nach kurzer Zeit löste sich der rote Körper mit dunkelroter Farbe auf. Bei weiterem Einleiten fiel ein roter, krystallisierter Niederschlag, der sich beim Stehen vermehrte. Der Versuch verläuft in gleicher Weise, wenn man statt des Stickstofftetraoxyds Stickoxyde anwendet, wie sie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure entstehen, oder wenn man statt Eisessig Benzol als Lösungsmittel benutzt. Die roten Krystalle, die bei 170° unter starkem Aufschäumen schmolzen, konnten nicht umkrystallisiert werden, weil sie sich in der Kälte bei allen Lösungsversuchen als unlöslich erwiesen, und beim Erwärmen salpetrige Säure abspalteten. Die Ausbeute beträgt auf Grund wiederholter Versuche rund 1 gr auf 1 gr Ausgangsmaterial.

Die als Rohprodukt verbrannte Säure ergab:

I. bei Anwendung von 0,1357 gr Substanz 0,3178 gr $CO_2$ und 0,0472 gr $H_2O$.

II. bei Anwendung von 0,1421 gr Substanz 16,0 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 707 mm Druck und 21° C.

Gefunden:

C = 63,87 %
H = 3,89 »
N = 12,08 »

Berechnet für

$C_{25}H_{18}N_4O_6$

C = 63,83 %
H = 3,85 »
N = 11,92 »

Die Analysen bestätigen also die Bildung eines Dinitrürs.

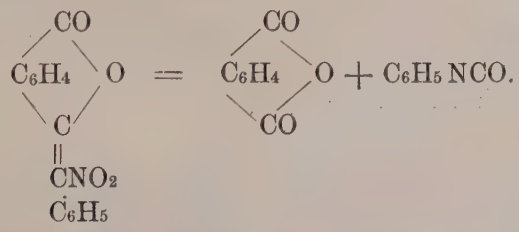
Erwärmt man dasselbe mit Eisessig, so geht es unter Entwicklung von salpetriger Säure mit hellgelber Farbe in Lösung. In diese Lösung habe ich Wasser gespritzt, bis eben eine bleibende Trübung entstand. Nach kurzer Zeit fiel dann ein hellgelber Niederschlag, bestehend aus schönen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 254°. Der Körper erwies sich in wässerigem Alkali unlöslich, in alkoholischer Kalilauge leicht mit roter Farbe löslich.

I. 0,1552 gr Substanz gaben 0,3883 gr $CO_2$ und 0,0597 gr $H_2O$.
II. 0,1540 » » » bei 718 mm Druck und 21° C 13,8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

Gefunden:
C = 68,23 %
H = 4,31 »
N = 9,62 »

Berechnet für $C_{25}H_{19}N_3O_5$
C = 68,03 %
H = 4,31 »
N = 9,52 »

Es war also wie im Falle des Benzylidenphtalids eine Mononitroverbindung entstanden. Dieselbe enthielt aber zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom mehr, als es nach Analogie mit Benzylidenphtalid zu erwarten gewesen wäre. Während ferner die Mononitroverbindung des Benzylidenphtalids beim Erhitzen im Sinne der Gleichung:



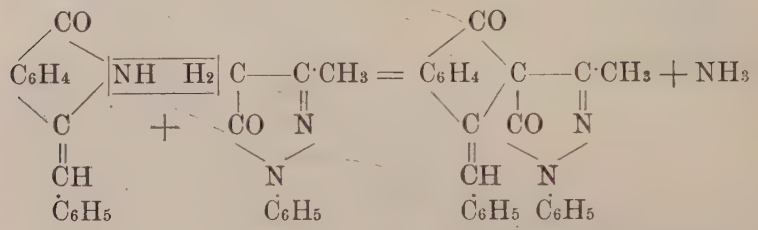
gespalten wird[1]), fand eine analoge Spaltung der Mononitroverbindung des roten Körqers nicht statt.

[1]) Gabriel, Ber. 18,1257.

Da auch dieser Versuch keine Klärung der Sachlage gebracht hatte, so prüfte ich, ob der rote Körper durch

**Kondensation von Benzylidenphtalimidin mit Phenylmethylpyrazolon**

im Sinne des Schemas:



zu erhalten sein würde; es wäre dann die angenommene Konstitution bewiesen.

Das zur Kondensation verwendete Benzylidenphtalimidin wurde nach den Angaben von Gabriel[1]) hergestellt:

Benzylidenphtalid wurde in Druckflaschen mit alkoholischem Ammoniak drei Stunden auf 100° erhitzt. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Eisessig gelöst und die Lösung mit siedendem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten fielen dann hellgelbe Schuppen aus, die entsprechend den Angaben Gabriels bei 182–183° schmolzen.

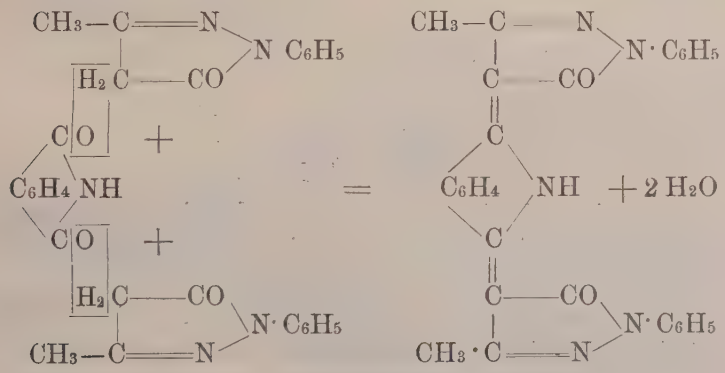
Für die Zwecke der Kondensation wurde das Benzylidenphtalimidin mit Phenylmethylpyrazolon und der berechneten Menge frisch geschmolzenem Natriumacetat 4—5 Stunden auf 140° im Ölbad erhitzt. Auf ein Molekül Benzylidenphtalidimidin wurden, um das Schmelzen zu erleichtern, zwei Molekül Phenylmethylpyrazolon angewendet. Es entstand eine dunkelbraune Schmelze, die mit Alkohol ausgekocht wurde. Da der rote Körper in Alkohol löslich ist, so mußte er im Falle seiner Bildung in den Alkohol gehen. Eine Probe der Lösung mit Alkali versetzt, ergab jedoch nur eine hellrote Farbe, während alkalische oder alkoholisch-alkalische Lösungen des roten Körpers auch bei Gegenwart

[1]) Ber. 18,1257 und 2434.

nur sehr kleiner Mengen desselben tief fuchsinrot sind. Der rote Körper war also nicht gebildet worden.

Der beim Auskochen der Schmelze mit Alkohol hinterbliebene geringe Rückstand war ein schwarzer Körper, der ganz analog, wie ein von László[1]) aus Phtalimid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenes Produkt in alkoholischer Kalilauge mit tiefblauer Farbe löslich war, während wässerige Kalilauge beide Körper nicht löste. In beiden Fällen bestand ferner eine Übereinstimmung darin, daß beim Versetzen der alkoholisch-kalischen Lösung mit Säure ein Körper gefällt wurde, der nunmehr auch in wässerigem Alkali löslich war. Farbe der Lösung rotviolett. Aus Pyridin umkrystallisiert, wurde die Substanz in langen, blauschwarzen Nadeln erhalten, die gegen 273° schmolzen.

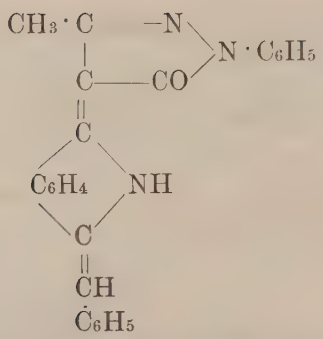
Da die Bildung des blauen Körpers von László nach Untersuchungen von Kolb[2]) wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichung zustande kommt:



so sollte der von mir erhaltene Körper normalerweise der Formel:

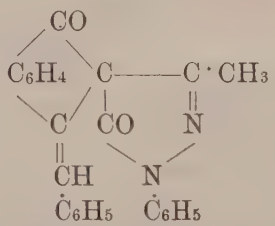
---

[1]) László, Dissert. 1911 München Techn. Hochschule S. 20.
[2]) Dissert. München 1913, Techn. Hochschule S. 9



entsprechen. Nähere Untersuchungen hierüber habe ich jedoch nicht ausgeführt, da mich dieselben in ein neues Gebiet geführt haben würden.

Aufschluß über die Konstitution des roten Körpers brachte schließlich die Prüfung der Frage, ob der bei Annahme der Formel:



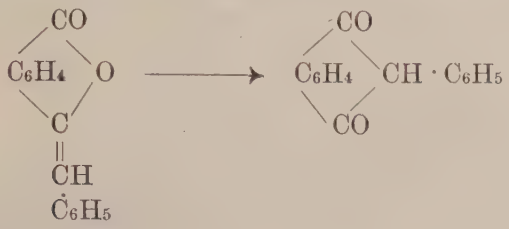
für denselben als Träger des sauren Charakters in Betracht kommende Methinwasserstoff vielleicht schon im Benzylidenphtalid saure Eigenschaften erkennen läßt.

Zu diesem Zweck wurde eine Suspension von Benzylidenphtalid in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge übergossen, wobei momentan eine Rotfärbung eintrat. Diese Rotfärbung war bedingt durch einen Übergang von Benzylidenphtalid in Phenylindandion [1]), wie es nach Nathanson [2]) beim

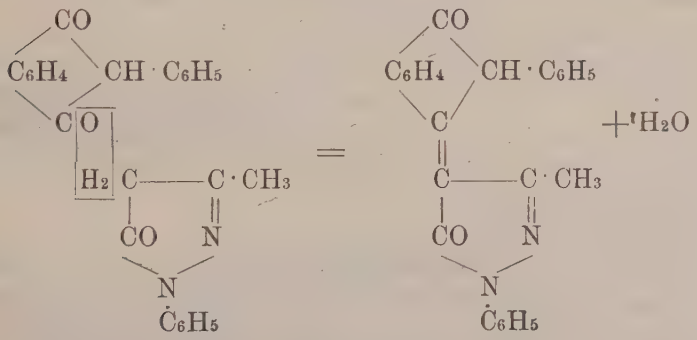
[1]) Die rote Lösung wurde mit Wasser versetzt, vom ungelösten Benzylidenphtalid abfiltriert und mit Säure gefällt. Der weiße Niederschlag zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Phenylindandions (145°).

[2]) Ber. 26,2576.

Kochen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Kali oder vollständiger mit Natriummethylat eintritt.



Damit aber ergab sich der Gedanke, daß beim Zusammenschmelzen von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon bei Gegenwart von Natriumacetat in erster Phase vielleicht die gleiche Umwandlung des Benzylidenphtalids stattfindet, und erst das entstandene Phenylindandion mit Phenylmethylpyrazolon reagiert:



Auf Grund dieses Gedankens unternahm ich eine Darstellung des roten Körpers durch

**Kondensation von Phenylindandion mit Phenylmethylpyrazolon.**

Das Phenylindandion wurde nach Nathanson[1]) dargestellt.

Eine Lösung von 22 gr Benzalphtalid in warmem Methylalkohol wurde mit einer ebenfalls methylalkoholischen Lösung von 3 gr Natrium versetzt. Die dabei rot gewordene Flüssig-

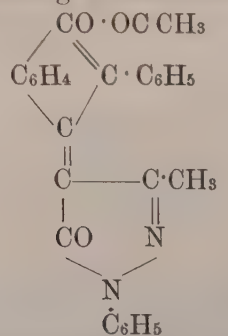
[1]) Ber. 26,2576.

keit wurde auf dem Wasserbade vollständig abdestilliert. Es blieb eine rote Masse zurück, die mit heißem Wasser aufgenommen wurde; die wässerige rote Lösung wurde darnach mit Salzsäure versetzt. Es fiel ein weißer Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 145° zeigte.

Zur Ausführung der Kondensation wurde 1 gr des Phenylindandions mit 1 gr Phenylmethylpyrazolon im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Masse rot und nach etwa $^3/_4$ Stunden war die anfangs dünnflüssige Schmelze vollständig fest geworden. Eine der Schmelze entnommene Probe, in Natronlauge gelöst, zeigte die charakteristische Fuchsinfarbe des roten Körpers in alkalischer Lösung. Die Schmelze wurde, zur Entfernung des überschüssigen Phenylmethylpyrazolons, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Durch die Krystallform, den Schmelzpunkt 272° und Bildung der gleichen Derivate wurde sicher festgestellt, daß die entstandene Verbindung identisch ist mit dem durch Kondensation von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon erhaltenen roten Körper. Damit ist seine Konstitution als Phenylmetylpyrazolonphenylindanon sicher nachgewiesen.

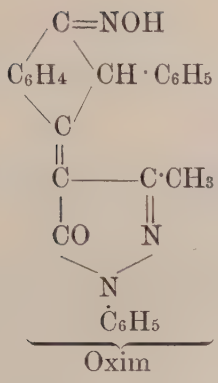
Die oben beschriebenen Derivate des roten Körpers sind nun in folgender Weise aufzufassen:

Der Acetylverbindung kommt die Formel:

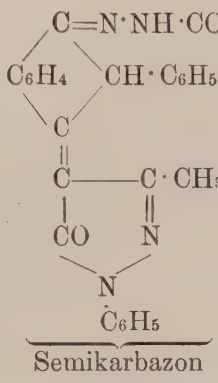


zu.

Das Oxim und Semikarbazon haben folgende Konstitution:

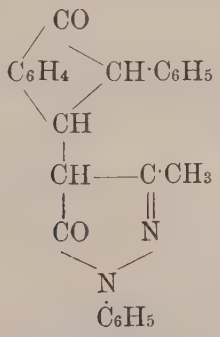



Oxim

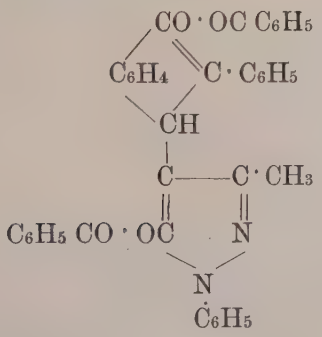



Semikarbazon

Dem Reduktionsprodukt kommt die Formel:

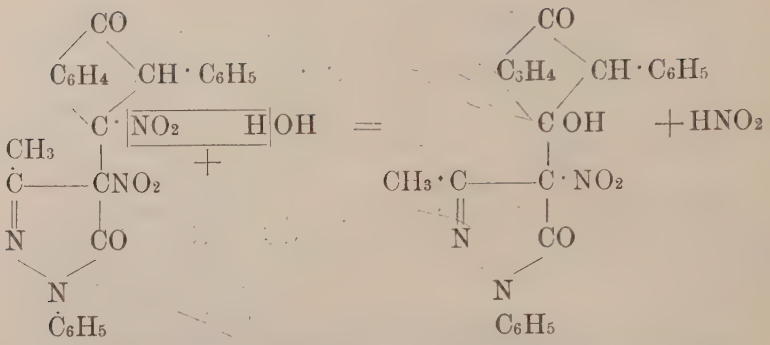



und seiner Benzoylverbindung die Zusammensetzung:




zu.

Das Dinitrür und sein Übergang in die Mononitroverbindung wird folgendermaßen wiedergegeben:



Des Ferneren ist auch verständlich, warum die Mononitroverbindung beim Erhitzen im Gegensatz zum Verhalten der Mononitroverbindung aus Benzalphtalid kein Phenylcyanat abspaltet.

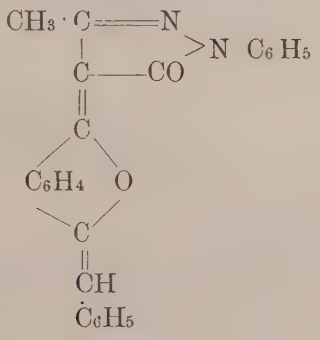
Als beste Darstellungsmethode des Phenylmethylpyrazolonphenylindanons hat sich schließlich folgende erwiesen:

5 gr Phenylindandion, 5 gr Phenylmethylpyrazolon und 0,8 gr entwässertes Natriumacetat werden im Ölbade auf 130—135° erhitzt. Nach zwei Stunden wird die Schmelze vollständig fest. Die Masse wird fein pulverisiert und in verdünnter Natronlauge gelöst, die fuchsinrote Lösung in überschüssige Salzsäure gegossen. Der ausgefallene hellrote, flockige Niederschlag wird auf dem Wasserbade getrocknet und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 7 gr, was über 80 % der Theorie ausmacht.

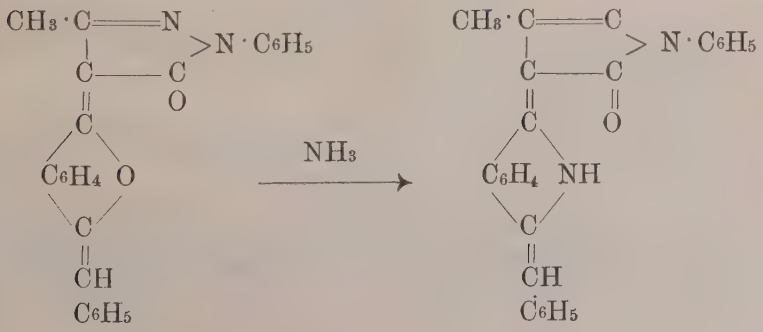
Anführen möchte ich auch noch, daß schon durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Phenylindandion und Phenylmethylpyrazolon am Rückflußkühler geringe Mengen des Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 272° gewonnen werden konnten. Dieser Versuch zeigt, wie leicht sich die Bildung des Phenylmethylpyrazolonphenylindanons vollzieht. Als Darstellungsmethode dieses Körpers kommt aber nur das Zusammenschmelzen bei 135° in Betracht.

## Versuche zur Einführung der NH-Gruppe in das Phenylmethylpyrazolonphenylindanon.

Diese Versuche wurden zu einer Zeit unternommen, als die Konstitution des roten Körpers noch nicht feststand. Sie hatten den Zweck, zu ermitteln, ob durch Einführung der Imidogruppe in den roten Körper die gleiche blaue Substanz zu erhalten wäre, die bei der Kondensation von Benzylidenphtalimidin mit Phenylmethylpyrazolon entsteht (Vgl S. 23) So lange nämlich für den roten Körper die Zusammensetzung:



möglich erschien, konnte der blaue Körper in folgendem Sinne entstehen:



Die Imido-Gruppe wurde in der Weise eingeführt, daß der rote Körper mit der fünffachen Menge Harnstoff in einem Nickeltiegel auf 180° erhitzt wurde, bis eine herausgenommene Probe nach dem Auskochen mit Wasser Alkalien nur schwach rosa färbte. Dies war unter den angegebenen Bedingungen nach etwa einer Stunde erreicht. Die ganze Schmelze wurde nun ebenso behandelt, und der Rückstand aus Alkohol, Eisessig oder Pyridin umkrystallisiert. So wurden dunkelbraune Nadeln mit blauem Schimmer erhalten, die bei 197° schmolzen. In wässerigen Alkalien waren dieselben unlöslich, leicht löslich dagegen in alkoholischer Kalilauge mit roter Farbe. Verdünnte Säuren und concentrierte Salzsäure lösten die Substanz nicht; in concentrierter Schwefelsäure war sie mit gelber Farbe löslich.

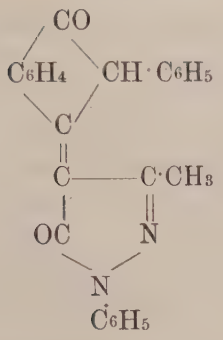
I. 0,0888 gr Substanz gaben 0,2590 gr $CO_2$ und 0,0415 gr $H_2O$.
II. 0,0905 » » » 0,2645 » » » 0,0448 » »
III. 0,1142 » » » bei 720 mm Druck und 19° C 11,8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

| | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C = | 79,55 % | 79,71 % | — |
| H = | 5,23 » | 5,54 » | — |
| N = | — | — | 11,24 % |

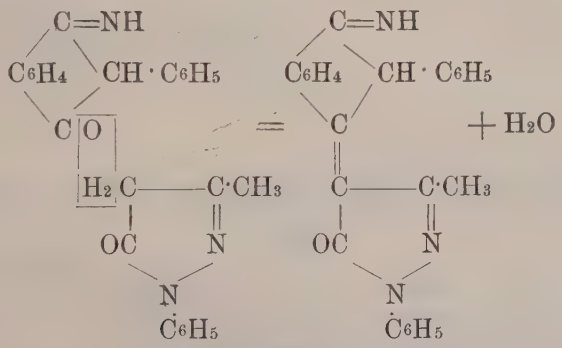
Berechnet für:
$C_{25}H_{19}N_3O$:
C = 79,58 %
H = 5,04 »
N = 11,14 »

Diese Analysen beweisen, daß im Molekül des Phenylmethylpyrazolonphenylindanons ein Sauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt wurde. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Für die Konstitution der Substanz kommen, nachdem der rote Körper als Phenylindandionderivat der Formel:



erkannt ist, nur zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder ist die NH-Gruppe an Stelle des Sauerstoffs im Phenylmethylpyrazolonrest getreten, oder an Stelle des Ketosauerstoffs im Phenylindandionrest. Zunächst wurde versucht, diese Frage durch Kondensation von Phenylindanonimid mit Phenylmethylpyrazolon zu entscheiden. Dabei war Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung zu erwarten:



Ist ein so entstandener Körper identisch mit dem Imid vom Schmelzpunkt 197°, so ist die Konstitution desselben bewiesen; entsteht aber ein isomeres Imid, so bleibt für das Imid vom F. P. 197° nur die andere Möglichkeit übrig, nämlich die Iminogruppe im Pyrazolonrest.

## Darstellung des Phenylindanonimids.

Das zur Kondensation mit Phenylmethylpyrazolon verwendete bisher unbekannte Phenylindanonimid wurde wie folgt gewonnen:

5 gr des Phenylindandions wurden mit 5 gr Harnstoff auf eine Temperatur von 180° im Nickeltiegel erhitzt, bis eine herausgenomme Probe sich in Natronlauge nicht mehr löste. Nach etwa einer Stunde war dies erreicht Die rote, krystallinische Schmelze wurde zur Entfernung des überschüssigen Harnstoffs gut ausgekocht. Ist die Masse vollständig vom Harnstoff befreit, so hat das Rohprodukt bereits den richtigen Schmelzpunkt 269—270°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig oder Alkohol (aus Eisessig in schönster Form) krystallisiert die Substanz in großen, roten Blättchen mit Goldschimmer. In wässerigem Alkali ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in alkoholischem Kali. In concentrierter Salzsäure löst sie sich in der Kälte nur wenig, erwärmt man, so tritt allmählich Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak und Rückbildung von Phenylindandion ein.

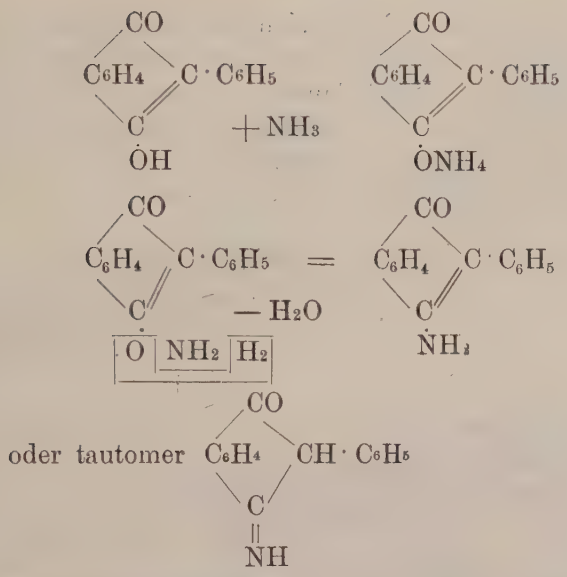
I. 0,0823 gr Substanz gaben 0,2452 gr $CO_2$ und 0,0381 gr $H_2O$.
II. 0,1443 » » » 0,4292 » » » 0,0651 » »
III. 0,0911 » » » 0,2722 » » » 0,0410 » »
IV. 0,0978 » » » 0,2919 » » » 0,0453 » »
V. 0,1260 » » » bei 720 mm Druck und 18° C 7,4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.
VI. 0,0990 » » » bei 728 mm Druck und 21° C 5,8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 81,25 % | 81,12 % | 81,49 % | 81,40 % | — | — |
| H = | 5,81 » | 5,04 » | 5,04 » | 5,18 » | — | — |
| N = | — | — | — | — | 6,42 % | 6,39 % |

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$:
C = 81,45 %
H = 4,98 »
N = 6,34 »

Die Elementaranalysen stimmen also auf Phenylindanonimid. Die Bildung desselben kann in folgender Weise zu Stande kommen:



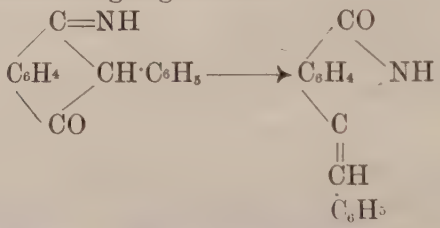

Versuche, das Produkt durch Behandeln mit salpetriger Säure in das Phenylindandion zurückzuverwandeln, wie das beim Vorhandensein der Aminoform möglich sein mußte, hatten keinen Erfolg. Man darf daraus schließen, daß die Verbindung in der Iminoform vorliegt.

## Kondensation von Phenylindandonimid mit Phenylmethylpyrazolon.

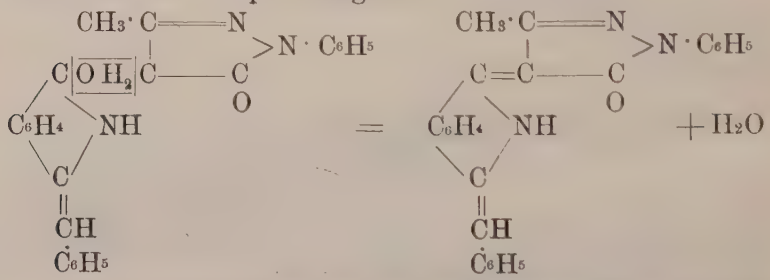
1 gr Phenylindanonimid wurde mit 2 gr Phenylmethylpyrazolon im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Nach etwa dreistündigem Erhitzen wurde die Schmelze pulverisiert und, um das überschüssige Phenylmethylpyrazolon wegzuschaffen, mit verdünnter Salzsäure erwärmt.

Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat konnte nur unverändertes Phenylindanonimid zurückgewonnen werden. Der in Alkohol unlösliche Teil — eine sehr geringe Menge — war ein schwarzer Körper, der aus Pyridin umkrystallisiert den Schmelzpunkt 273° hatte. Sein ganzes Verhalten läßt mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß er identisch ist mit dem

schwarzen Körper, der bei der Kondensation von Benzylidenphtalimidin mit Phenylmethylpyrazolon erhalten wurde. Seine Bildung aus Phenylindanonimid kommt wahrscheinlich so zu Stande, daß ein Teil des Phenylindanonimids in Benzylidenphtalimidin umgelagert wird:



und nur das letzte mit Phenylmethylpyrazolon unter Bildung des schwarzen Körpers reagiert:

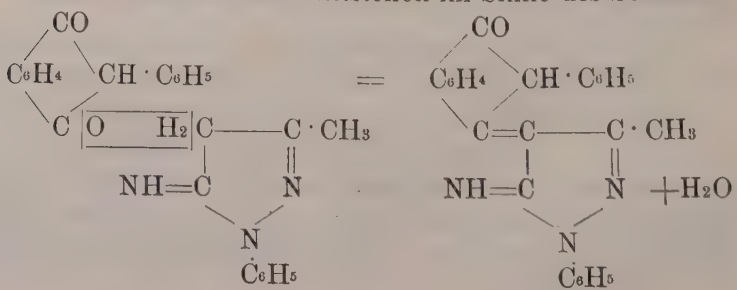


Das Phenylindanonimid selbst würde sich dann nicht mit Phenylmethlpyrazolon kondensieren.

Da dieser Versuch keine Entscheidung über die Konstitution des Imids brachte, so wurde der umgekehrte Weg gewählt, nämlich

**Die Kondensation von Phenylindandion mit Phenylmethylpyrazolimid.**

Dabei sollte ein Imid entstehen im Sinne des Schemas:



Die Kondensation wurde in folgender Weise ausgeführt: 3,2 gr Phenylindandion, 2,5 gr Phenylmethylpyrazolimid[1]) und 0,5 gr frisch geschmolzenes, entwässertes Natriumacetat wurden vier Stunden im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Es entstand eine rote, allmählich zäh werdende Schmelze, die nach dem Erkalten fest wurde. Sie wurde pulverisiert und zur Entfernung des überschüssigen Pyrazolimids mit stark verdünnter Salzsäure zerrieben. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde der Rückstand ebenso mit verdünnter Natronlauge behandelt und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. In einer Ausbeute von 5 gr wurden so schöne rote, hexagonale Blättchen vom Schmelzpunkt 208° erhalten. Dieselben sind in Eisessig und Pyridin leicht, in Benzol und Ligroin unlöslich. Ebenso erweist sich die Verbindung unlöslich in verdünnten Säuren und in wässerigen Laugen. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe und unterscheidet sich dadurch charakteristisch vom Imid vom F. P. 197°, dessen Lösung in concentrierter Schwefelsäure gelb ist. Alkoholische Kalilauge löst den Körper leicht mit roter Farbe auf.

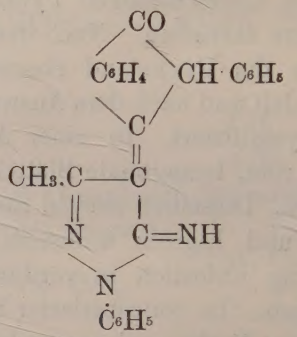
I. 0,1029 gr Substanz gaben 0,2994 gr $CO_2$ und 0,0462 gr $H_2O$.
II. 0,1162 » » » 0,3380 » » » 0,0548 » »
III. 0,1274 » » » bei 726 mm Druck und 19° C 13,0 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

| | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C = | 79,35 % | 79,33 % | — |
| H = | 5,02 » | 5,28 » | — |
| N = | — | — | 11,19 % |

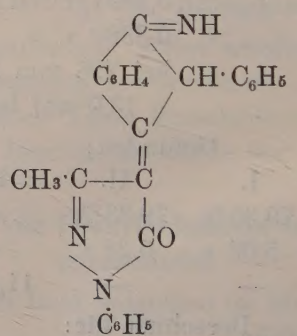
Berechnet für:
$C_{25}H_{19}N_3O$:
C = 79,58 %
H = 5,04 »
N = 11,14 »

[1]) Dargestellt nach den Angaben von Holzwart, Journ. f. pr. Ch. [2] Band 39, S. 230 und Mohr, Journ. f. pr. Ch. [2] Band 79, S. 1.

Auf Grund der Analysen hat also das erhaltene Produkt die gleiche empirische Zusammensetzung wie das Imid vom F. P. 197°. Durch Erwärmen mit concentrierter Salzsäure wird es wieder in Phenylmethylpyrazolimid und Phenylindandion gespalten. Daraus folgt zweifellos, daß dem Imid vom F. P. 208° die Konstitution:



zukommt Ferner ist damit auch festgestellt, daß das isomere Imid, welches durch Zusammenschmelzen vom Phenylmethylpyrazolonphenylindanon mit Harnstoff gewonnen wurde, die Konstitution:



besitzt.

Auf Grund seiner Konstitution kommt dem Körper vom Schmelzpunkt 197° der Name Phenylmethylpyrazolonphenylindanimid und dem Körper vom F. P. 208° der Name Phenylmethylpyrazolimidphenylindanon zu.